

PORÓWNANIE DWÓCH METOD OZNACZANIA
BROMIANÓW W WODACH NA POZIOMIE STĘŻEŃ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI
CHROMATOGRAFII JONOWEJ

RAJMUND MICHALSKI

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

Keywords: bromate, ion chromatography, direct method, post-column reaction.

COMPARISON OF TWO METHODS OF DETERMINATION
OF BROMATE IN WATER ON $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ LEVELS USING
ION CHROMATOGRAPHY TECHNIQUE

Bromate is well known by-product produced by the ozonation of drinking water; the allowed concentration for human consumption has to be regulated to few $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ranges. A method using ion chromatography has been developed, which will quantify bromate on this level, even in the presence of high levels of common anions such as chloride, nitrate and sulphate.

The present article presents results of study of bromate determination in drinking water by two ion chromatographic methods. First was a direct method according to ISO 15061 with conductivity detector and limit of detection $4,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. The second was new post-column derivatization reaction to produce tribromide ions, which was detected by UV detector. Limit of determination in this method was $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Both these methods are suitable to determination of bromate anions, because acceptable contents of bromate in drinking water in UE countries are $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Streszczenie

Bromiany są dobrze znanymi ubocznymi produktami tworzącymi się podczas ozonowania wód; ich dopuszczalne stężenie w wodach do picia zostało ustalone na poziomie kilku $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Technika analityczną pozwalającą na oznaczanie tak niskich stężeń bromianów, nawet w obecności wysokich stężeń głównych anionów, takich jak chlorki, azotany i siarczany, jest chromatografia jonowa.

Niniejszy artykuł przedstawia wyniki oznaczania bromianów w wodach do picia za pomocą dwóch metod chromatografii jonowej. Pierwszą była metoda bezpośrednia, zgodna z ISO 15061 z detektorem konduktometrycznym i granicą wykrywalności $4,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Drugą metodą była nowa reakcja derywatyzacji po kolumnie, w której wytwarzane jony tribromkowe były wykrywane za pomocą detektora UV. Granica wykrywalności w tej metodzie wyniosła $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Obydwie metody są odpowiednie do oznaczania anionów bromianowych, ponieważ dopuszczalna zawartość bromianów w wodach do picia w krajach Unii Europejskiej wynosi $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

WPROWADZENIE

Wzrost zainteresowania obecnością bromianów w wodach do picia został spowodowany wynikami badań toksykologicznych, w wyniku których zostały one zakwalifikowane przez Międzynarodową Agencję do Badań nad Nowotworami (IARC) do potencjalnych kancerogenów (grupa B2) [11]. Badania prowadzone na zwierzętach wykazały jednoznacznie, że bromian potasu wywołuje nowotwory różnych organów wewnętrznych.

Na początku lat 90. przeprowadzono szereg badań nad toksycznością bromianów [26] i określono poziom ryzyka dla człowieka na 10^{-6} przy stężeniu $1,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [16]. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) oraz Północnoamerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) określiły początkowo dawkę bezpieczną dla człowieka na $0,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ przy poziomie ryzyka 10^{-5} [4], lecz ze względu na brak prostej metody analitycznej, pozwalającej oznaczać tak niskie stężenia, ustalono tymczasowe dopuszczalne zawartości bromianów w wodach pitnych na $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (WHO) przy poziomie ryzyka $7 \cdot 10^{-5}$ [8]. Szybki postęp w analityce chemicznej pozwolił jednak obniżyć te wartości i obecnie w krajach Unii Europejskiej dopuszczalne stężenie bromianów w wodach do picia wynosi $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [5].

Obecność bromianów w wodach do picia związana jest ze stosowaniem technologii ozonowania, która pojawiła się jako obiecująca, alternatywna wobec chlorowania, metoda dezynfekcji wód. Uzdatnianie wody w procesie ozonowania jest obecnie powszechnie stosowane w wielu krajach, w tym w Polsce.

Zawartość bromianów w wodach po ozonowaniu może wynosić od kilku do kilkudziesięciu $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [2]. Ilość ta zależy między innymi od takich parametrów procesu ozonowania, jak: odczyn wody [14], początkowa ilość bromków [9] i związków organicznych [17] w wodach surowych, dawka ozonu [21], czas i temperatura, w jakiej proces przebiega [7]. Znane są różne modyfikacje procesu ozonowania [19], prowadzą one jednak zawsze do powstawania bromianów.

Oznaczanie bromianów na tak niskich poziomach stężeń w próbkach o złożonej matrycy jest trudne. Tradycyjne metody analityczne są często pracochłonne, wymagają zużycia dużej liczby odczynników, są obarczone dużymi błędami pomiarowymi, a w przypadku bromianów są oparte głównie na ich właściwościach utleniających [28]. Trudności te pozwala w dużym stopniu rozwiązać technika chromatografii jonowej, do zalet której należą m.in.:

- możliwość jednoczesnego oznaczania kilku jonów w czasie kilkunastu minut;
- granice wykrywalności na poziomie ppb lub niższym [29];
- możliwość stosowania różnych detektorów [15];
- mała objętość próbki potrzebnej do analizy;
- możliwość jednoczesnego oznaczania różnych jonów tego samego pierwiastka [18, 27];
- wysoka selektywność oznaczeń w próbkach o złożonej matrycy [22, 30];

– możliwość jednoczesnego oznaczania anionów i kationów oraz jonów organicznych i nieorganicznych [20, 32].

Zalecana przez US EPA metoda 300.0 [23] pozwala oznaczać wybrane nieorganiczne aniony na poziomie stężeń kilkudziesięciu $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. We wrześniu 1997 r. wprowadzono rozszerzoną metodę 300.1, zgodnie z którą oznaczalność bromianów w wodach została poprawiona z 20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do kilku $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [10].

Znane są również zastosowania tak wyrafinowanych układów, jak: chromatograf jonowy – spektrometr z plazmą wzbudzoną indukcyjnie – detektor masowy (IC-ICP-MS) [6, 31] czy chromatograf gazowy – detektor masowy (GC-MS) [3] oraz metody z wstępnym zagęszczaniem próbek i usuwaniem substancji przeszkadzających [24].

Są to techniki dokładne i czułe, jednakże ze względu na wysokie koszty analiz, konieczność stosowania skomplikowanych procedur wstępnego zatężania i usuwania czynników przeszkadzających oraz niedostępność tak złożonych zestawów analitycznych, nie należy się spodziewać, że będą to metody rutynowo stosowane w laboratoriach.

Biorąc pod uwagę powyższe ograniczenia, rozpoczęto poszukiwania innych metod, łączących w sobie bardzo dobrą rozdzielczość uzyskiwaną przy zastosowaniu wysokopojemnościowych kolumn jonowymiennych i wysoką czułość detektorów spektrofotometrycznych. Bardzo dobre wyniki uzyskano stosując technikę tzw. reakcji po kolumnie (post-column reaction) [1, 25].

W pracy przedstawiono porównanie wyników oznaczania bromianów w wodach z wykorzystaniem jednego z dwóch wariantów metody ISO 15061 [13] – metody bezpośredniej – oraz nowej metody reakcji po kolumnie z mieszaniną NaBr i NaNO₂.

Zastosowanie detekcji konduktometrycznej w metodzie bezpośredniej pozwala na jednoczesne oznaczanie jonów, których obecność w wodach wodociągowych jest powszechna (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ i SO₄²⁻), a detektor UV w metodzie reakcji po kolumnie pozwala na jednoczesne wykrywanie innych utlenionych halogenopochodnych, takich jak m.in. jodany i chloryny.

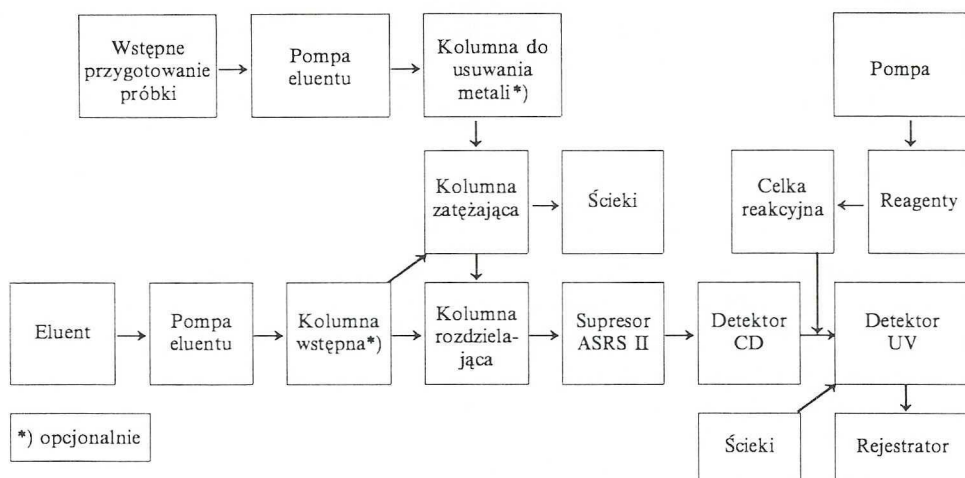
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W pracy wykorzystano następującą aparaturę:

– chromatograf jonowy firmy Dionex, model DX-500 wyposażony w: kolumnę wstępną AG9-HC i kolumnę rozdzielającą AS9-HC, detektor konduktometryczny model ED 40, detektor UV model AD 20, supresor ASRS II i program obsługujący PeakNet wersja 5.1;

– zestaw do reakcji po kolumnie wyposażony w: pompę (model RP-1), reaktor pracujący w temperaturze poniżej 70°C oraz spiralę reakcyjną o długości 1 m i objętości $5 \cdot 10^{-9}$ m³.

Schemat układu z uwzględnieniem dwóch wariantów metody ISO 15061 (metody bezpośredniej i z wstępnym oczyszczaniem próbki) oraz reakcji po kolumnie przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat układu do oznaczania bromianów techniką chromatografii jonowej z uwzględnieniem metody bezpośredniej i wstępnego zateżenia próbek oraz reakcji po kolumnie
Schematic representation of an Ion Chromatographic system to determination of bromate including direct and preconcentration methods and post-column reaction

ODCZYNNIKI

Do przygotowania eluentów oraz roztworów kwasu siarkowego stosowano wodę dejonizowaną o przewodności elektrycznej właściwej 18 MΩ/m, używaną z dejonizatora firmy Millipore. Roztwory wzorcowe bromianów przygotowano w wodzie wodociągowej. Wszystkie odczynniki pochodziły z firmy Fluka (Fluka Chemie AG, Szwajcaria) i miały czystość odpowiadającą „cz.d.a.”

Roztwór wzorcowy bromianów o stężeniu 1000 mg/dm³ przygotowano przez rozpuszczenie odpowiedniej naważki NaBrO₃ w czystej zdejonizowanej wodzie. Roztwór przechowywano w lodówce w temperaturze +4°C. Roztwory wzorcowe pozostałych anionów (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ i SO₄²⁻) przygotowano przez odpowiednie rozcieńczenie gotowych roztworów wzorcowych.

WARUNKI ANALITYCZNE

Metoda bezpośrednia (zgodna z ISO 15061)

Kolumna wstępna	– IonPac AG9-HC
Kolumna rozdzielająca	– IonPac AS9-HC
Eluent	– 9,0 mM Na ₂ CO ₃
Detektor	– konduktometryczny, model ED 40
Przepływ eluentu	– 1,0 cm ³ /min
Objętość nastrzyku	– 5 · 10 ⁻⁹ m ³

Reakcja po kolumnie

Mieszanka reakcyjna	– 0,5 M NaBr/20 mg/dm ³ NaNO ₂
Przepływ mieszaniny reakcyjnej	– 0,5 cm ³ /min
Regenerat	– 0,75 M H ₂ SO ₄
Przepływ regeneratu	– 2 cm ³ /min
Wymiary celki reakcyjnej	– 1 m, 5 · 10 ⁻⁹ m ³
Temperatura w celce reakcyjnej	– 60°C
Detektor UV	– model AD 20 (λ = 267 nm).

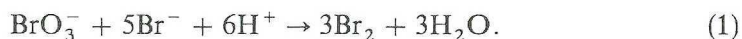
ZASADA METODY BEZPOŚREDNIEJ

Metoda ISO 15061 składa się z dwóch alternatywnych wersji oznaczeń bromianów w wodach. Pierwsza z nich (metoda bezpośrednia) polega na bezpośrednim nastrzyku próbki na kolumnę i detekcji konduktometrycznej. Jak przedstawiono na rysunku 1, eluent (9 mM Na₂CO₃) jest tłoczony za pomocą pompy z szybkością 1 cm³/min przez kolumnę wstępną i kolumnę rozdzielającą. Następnie roztwór z rozdzielonymi już anionami przepływa przez supresor i po dojściu do celki konduktometrycznej następuje ich detekcja.

Drugi wariant metody ISO 15061 – wstępne zagęszczanie próbki oraz usuwanie czynników przeszkadzających za pomocą specjalnych kolumniek wypełnionych odpowiednimi żywicami jonowymiennymi – był przedmiotem badań w niniejszej pracy.

ZASADA METODY REAKCJI PO KOLUMNIE

Drugą zastosowaną w niniejszej pracy metodą była technika reakcji po kolumnie. Bromowodór potrzebny do derywatywacji produkowany był w reakcji mieszaniny 0,5 M NaBr i 20 mg/dm³ NaNO₂ oraz 0,75 M roztworu kwasu siarkowego. Objętość celki i temperatura zostały tak dobrane, aby wydajność reakcji była maksymalna. W układzie zachodzi następująca reakcja:



W obecności nadmiaru jonów bromkowych reakcja ta przebiega dalej i prowadzi do natychmiastowego wytworzenia jonów tribromkowych, zgodnie z reakcją:



Jony tribromkowe są wykrywane za pomocą detektora UV, pracującego przy długości fali λ = 267 nm. Ponieważ konwersja bromianów do tribromków jest efektem redukcji z stopnia utlenienia + 5 do -3, konieczna jest obecność czynnika redukcyjnego, którym w tej reakcji jest azotyn sodu. Z powodu niestabilności HBr, musi on być produkowany w czasie analizy w supresorze.

Mieszanina NaBr/NaNO² przechodzi przez wewnętrzną membranę jonowymienną spirali reakcyjnej, podczas gdy kwas siarkowy przechodzi przez jej część zewnętrzną. Dochodzi tam do wymiany jonu sodowego z NaBr na jon H⁺ pochodzący z kwasu siarkowego, co prowadzi do powstawania HBr w systemie ciągłym. Jak podaje literatura [12], konwersja ta zależy od:

– szybkości przepływu: przepływ 0,5 cm³/min mieszaniny NaBr/NaNO₂ oraz 2,0 cm³/min kwasu siarkowego jest optymalny dla szybkiego wytwarzania HBr;

– stężeń reagentów: zmiana stężenia NaBr z 0,5 M na 0,25 M powoduje trzykrotne obniżenie czułości oznaczania bromianów. Do zainicjowania reakcji derywatywacji stężenie NaNO₂ powinno być w przedziale od 5 do 50 mg/dm³;

– temperatury reakcji: reakcja derywatywacji musi przebiegać w podwyższonej temperaturze w celu osiągnięcia maksymalnej czułości. Optymalna jest temperatura 60°C;

– długości fali detektora UV: maksymalna absorpcja jonów tribromkowych zachodzi przy $\lambda = 267$ nm.

WYNIKI

METODA BEZPOŚREDNIA

Biorąc pod uwagę deklarowane w normie ISO 15061 granice wykrywalności jonów bromianowych uzyskiwane z wykorzystaniem metody bezpośredniej, przygotowano 10 roztworów wzorcowych bromianów w wodzie z kranu w następującym zakresie stężeń: 1,0 µg/dm³; 2,0 µg/dm³; 3,0 µg/dm³; 4,0 µg/dm³; 5,0 µg/dm³; 6,0 µg/dm³; 7,0 µg/dm³; 8,0 µg/dm³; 9,0 µg/dm³ oraz 10,0 µg/dm³. Tak przygotowane roztwory poddano analizie i na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono krzywą kalibracyjną. Wielkości uzyskanych pól powierzchni oraz wysokości pików podano w tabeli 1.

Tabela 1. Pola powierzchni oraz wysokości pików jonów bromianowych w roztworach kalibracyjnych (metoda bezpośrednia)

Peak area and peak height of bromate ions in calibration samples (Direct method)

Stężenie BrO ₃ ⁻ w próbce wzorcowej [µg/dm ³] Concentration of BrO ₃ ⁻ in calibration sample [µg/dm ³]	Pole powierzchni pików Peak area	Wysokość pików Peak height
1,0	614	—
2,0	1393	—
3,0	1955	—
4,0	2594	—
5,0	3004	267
6,0	3682	316
7,0	4489	371
8,0	5274	422
9,0	5927	467
10,0	6886	519

METODA REAKCJI PO KOLUMNIE

Przygotowano 10 roztworów wzorcowych bromianów w wodzie z kranu o stężeniach: 0,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 1,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 1,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 2,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 2,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 3,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 3,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 4,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 4,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ oraz 5,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Roztwory poddano analizie i na podstawie uzyskanych wartości pól powierzchni i wysokości pików zamieszczonych w tabeli 2 wyznaczono krzywą kalibracji.

W tabeli 3 przedstawiono wartości na podstawie pola powierzchni lub wysokości piku wykrywalności dla obydwu przebadanych metod.

Tabela 2. Pola powierzchni oraz wysokości pików jonów bromianowych w roztworach kalibracyjnych (metoda reakcji po kolumnie)

Peak area and peak height of bromate ions in calibration samples (Post-column reaction)

Stężenie BrO_3^- w próbce wzorcowej [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] Concentration of BrO_3^- in calibration sample [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Pole powierzchni piku Peak area	Wysokość piku Peak height
0,5	6 165	410
1,0	10 193	690
1,5	14 874	943
2,0	21 268	1302
2,5	27 726	1722
3,0	34 178	2118
3,5	40 215	2407
4,0	45 329	2764
4,5	54 181	3247
5,0	58 375	3609

Tabela 3. Granice wykrywalności jonów bromianowych w zależności od stosowanej metody analitycznej
Limit of determination of bromate ions depending on using analytical methods.

Metoda bezpośrednia (ISO 15061) Direct method (ISO 15061)	
Granica wykrywalności [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] Limit of determination [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	
Wyznaczona z pola powierzchni Calculated from peak area	4,5
Wyznaczona z wysokości piku Calculated from peak height	4,4
Metoda reakcji po kolumnie Post-column reaction	
Granica wykrywalności [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] Limit of determination [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	
Wyznaczona z pola powierzchni Calculated from peak area	0,6
Wyznaczona z wysokości piku Calculated from peak height	0,5

WNIOSKI

1. Dane zawarte w tabeli 3 wskazują, że granice wykrywalności dla metody bezpośredniej zgodnej z ISO 15061, obliczone z pola powierzchni pików lub ich wysokości, wynoszą odpowiednio $4,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ lub $4,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

2. Granice wykrywalności w zakresie od 0,5 do $0,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w zależności od sposobu obliczeń, uzyskano stosując technikę reakcji po kolumnie.

3. Taki sam zakres wykrywalności bromianów można osiągnąć przy zastosowaniu metody wstępnego zagęszczania i usuwania czynników przeszkadzających, zgodnie z ISO 15061. Biorąc jednak pod uwagę wysokie koszty tej metody (w porównaniu do metody bezpośredniej czy reakcji po kolumnie) oraz jej czasochłonność, jej powszechne stosowanie wydaje się być wątpliwe.

4. Wykrywalność jonów bromianowych na poziomie $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (reakcja po kolumnie) lub $4,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (w metodzie bezpośredniej) jest wystarczająca, biorąc pod uwagę dopuszczalne stężenie w wodach do picia, które w krajach Unii Europejskiej nie powinno przekraczać $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

PODZIĘKOWANIA

Praca została wykonana w Hessische Landenanstalt für Umwelt w Wiesbaden (Niemcy) dzięki uprzejmości szefa grupy roboczej WG33 Komitetu ISO, Pana Franza Schmitza.

LITERATURA

- [1] Achilli M., L. Romele: *Ion chromatographic determination of bromate in drinking water by post-column reaction with fuchsin*, J. Chrom., **847**, 271–278 (1999).
- [2] Amy G., M. Siddiqui, K. Ozekin, P. Westerhoff: *Threshold Levels for Bromate Formation in Drinking Water*, International Workshop on Bromate and Water Treatment, IWSA, Paryż, Francja, 22–24.11.1994, 169–180.
- [3] Ando M., Y. Sayato: *Microdetermination of Bromide in Water by Gas Chromatography*, Water Res., **17/12**, 1823–1827 (1983).
- [4] Bull R.J., F.C. Kopfer: *Health Effects of Disinfectants and Disinfection Byproducts*, AWWA Report, Denver 1992.
- [5] CEC, *Council Directive Concerning the Quality of Water Intended for Human Consumption*, Directive 98/89/CE, Commission of the European Union, Brussels 1998.
- [6] Charles L., D. Pepin: *Analysis of oxyhalides in water by ion chromatography-ionspray mass spectrometry*, J. Chrom., **804**, 105–111 (1998).
- [7] Daniel P.A., M.A. Zafer, P.F. Meyerhofer: *Bromate Control: Water Quality, Engineering and Operational Considerations*, International Workshop on Bromate and Water Treatment, IWSA, Paryż, Francja, 22–24.11.1994, 181–188.
- [8] *Guidelines for Drinking Water Quality, Tables of Guidelines Values*, WHO, April 1993.
- [9] Gunten U., J. Hoigne, A. Bruchet: *Bromate Formation During Ozonation of Bromide Containig Waters*, International Workshop on Bromate and Water Treatment, IWSA, Paryż, Francja, 22–24.11.1994, 51–56.
- [10] Hautman D.P., D. Munch, J.D. Pfaff, NERL, US EPA, Method 300.1, 1997.
- [11] IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, **52** (1992).

- [12] Inoue Y., T. Sakai, H. Kumagai, Y. Hanaoka: *High selective determination of bromate in ozonized water by using ion chromatography with postcolumn derivatization equipped with reagent preparation device*, Anal. Chem. Acta, **346**, 299–305 (1997).
- [13] ISO/NP 15061 – *Water Quality – Determination of bromate by liquid chromatography of ions – method for water*.
- [14] Krasner S.W., J.T. Gramith, B.M. Coffey, R.S. Yates: *Impact of Water Quality and Operational Parameters on the Formation and Control of Bromate During Ozonation*, International Workshop on Bromate and Water Treatment, IWSA, Paryż, Francja, 22–24.11.1994, 157–168.
- [15] Kruithof J.C., J.C. Schippers: *The Formation and Removal of BrO_3^- Water Supply*, **11**, 67–81 (1993).
- [16] Kurokawa Y.A.: *Toxicity and Cancerogenity of Potassium Bromate – A New Renal Cancerogen*, Environ. Health Perspect., **87**, 309–339 (1990).
- [17] Meijers R.T., J.C. Kruithof: *Potential Treatment Options for Restriction of Bromate Formation and Bromate Removal*, International Workshop on Bromate and Water Treatment, IWSA, Paryż, Francja, 22–24.11.1994, 199–206.
- [18] Mou S., H. Wang, Q. Sun: *Simultaneous Determination of the Three Main Inorganic Forms of Nitrogen by Ion Chromatography*, J. Chrom., **640**, 161–165 (1993).
- [19] Olsińska U., R. Michalski: *Wpływ dawki ozonu i nadtlenu wodoru na stężenie bromianów*, Archiwum Ochrony Środowiska, **23/1–2**, 45–54 (1997).
- [20] Saari-Nordhaus R., L. Nair, J.M. Anderson: *Dual-Column Techniques for the Simultaneous Analysis of Anions and Cations*, J. Chrom., **602**, 127–133 (1992).
- [21] Shukairy H.M., R.J. Miltner, R.S. Summers: *Bromide's Effect on DBP Formation, Speciation and Control: Part 1, Ozonation*, JAWWA, **6** (1994).
- [22] Singh R.P., N.M. Abbas, S.A. Smesko: *Suppressed ion chromatography analysis of anions in environmental waters containing high salt concentration*, J. Chrom., **733**, 73–91 (1996).
- [23] US EPA, *The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography*, Method 300.0, Washington DC 1993.
- [24] Wienberg H.: *Pre-concentration Techniques for Bromate Analysis in Ozonated Waters*, J. Chrom., **671**, 141–149 (1994).
- [25] Weinberg H., H. Yamada, R.J. Joyce: *New, sensitive and selective method for determining sub- $\mu\text{g/l}$ levels of bromate in drinking water*, J. Chrom., **804**, 137–142 (1998).
- [26] Wilbourn J.: *Toxicity of Bromate and some Other Brominated Compounds in Drinking Water*, International Workshop on Bromate and Water Treatment, IWSA, Paryż, Francja, 22–24.11.1994, 3–12.
- [27] Williams T., P. Jones, L. Ebdon: *Simultaneous Determination of Cr(III) and Cr(VI) at Ultra-Trace Levels Using Ion Chromatography with Chemiluminescence Detection*, J. Chrom., **482**, 361–366 (1989).
- [28] Williams J.: *Oznaczanie anionów*, PWN, Warszawa 1985.
- [29] Vanatta L.E., D.E. Coleman: *Calculation of detection limits for a single-laboratory ion-chromatographic method to determine parts-per-trillion ions in ultrapure water*, J. Chrom., **770**, 105–114 (1997).
- [30] Vasconcelos M.T.S.D., C.A.R. Gomes, A.A.S.C. Machado: *Ion Chromatographic Determination of Fluoride in Welding Fumes with Elimination of High Contents by Iron by Solid-Phase Extraction*, J. Chrom., **685/1**, 53–60 (1994).
- [31] Yamanaka M., T. Sakai, H. Kumagai, Y. Inoue: *Specific determination of bromate and iodate in ozonized water by ion chromatography with postcolumn derivatization and inductively-coupled plasma mass spectrometry*, J. Chrom., **789**, 259–265 (1997).
- [32] Yan D., G. Schwedt: *Simultaneous Ion Chromatography of Inorganic Anions Together with some Organic Anions and Alkaline Earth Metal Cations Using Chelating Agents as Eluent*, J. Chrom., **516**, 383–393 (1990).